



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10338541 A**(43) Date of publication of application: **22 . 12 . 98**

(51) Int. Cl.

C03C 3/091**A61C 5/08****A61K 6/027**(21) Application number: **09144151**(71) Applicant: **TOKUYAMA CORP**(22) Date of filing: **02 . 06 . 97**(72) Inventor: **ONO HIDEKI**(54) **GLASS AND DENTAL CERAMIC MATERIAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low expansion glass having a low firing temp. and excellent in chemical durability.

SOLUTION: This glass contains silicon dioxide, aluminum

oxide, boron oxide, lithium oxide and sodium oxide as essential components and satisfies 61-75 wt.% SiO_2 , 3-20 wt.% Al_2O_3 , 9-25 wt.% B_2O_3 and 5-15 wt.% $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ contents (when the oxides are expressed in terms of SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Li_2O and Na_2O).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338541

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 3 C	3/091	C 0 3 C 3/091
A 6 1 C	5/08	A 6 1 C 5/08
A 6 1 K	6/027	A 6 1 K 6/027

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-144151

(22) 出願日 平成9年(1997)6月2日

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 大野 秀樹

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

(54) 【発明の名称】 ガラスおよび歯科用陶材

(57) 【要約】

【課題】 低焼成温度、低膨張であり、化学的耐久性に優れたガラスを供給する。

【解決手段】 酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、酸化リチウム及び酸化ナトリウムを主成分として含み、これらをそれぞれ SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O に換算し、重量百分率で含有量を表示したとき、 SiO_2 : 61~75重量%、 Al_2O_3 : 3~20重量%、 B_2O_3 : 9~25重量%、 Li_2O + Na_2O : 5~15重量%を満足するガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、酸化リチウム及び酸化ナトリウムを主成分として含むガラスであって、これら各成分を、それぞれSiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、Li₂O、Na₂Oに換算し、重量百分率で含有量を表示したとき、

SiO₂: 61~75重量%、

Al₂O₃: 3~20重量%、

B₂O₃: 9~25重量%、

Li₂O+Na₂O: 5~15重量%

を満足するガラス。

【請求項2】 請求項1記載のガラスからなる歯科用陶材。

【請求項3】 セラミックスコア上に請求項2記載の歯科用陶材を焼成してなるシェルが積層されたオールセラミックス歯冠。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なガラス及びオールセラミックス歯冠のシェルに好適な歯科用陶材に関する。

【0002】

【従来の技術】近年歯冠用セラミックスの分野では、オールセラミックスと呼ばれる材料が需要を拡大しつつある。従来、審美的なインレーまたはクラウン修復には、メタルボンドポーセレンと呼ばれる金属コアにセラミックスを焼き付けた材料が用いられてきた。しかし、メタルボンドポーセレンでは内部の金属が光を透過しないため天然歯と同様の透明感を再現できず、また金属の影響により歯肉が変色するという問題点を有していた。これに対し、オールセラミックスとは金属コアを用いずに歯冠全体をセラミックスで形成する手法である。このセラミックスには通常半透明の材料が用いられるため、天然歯と同様の自然な透明感が実現し、且つ歯肉の変色に関する問題も解消される。このためオールセラミックスは、それ自身の材料強度向上とあいまって、応用範囲を拡大しつつある。

【0003】一方、インレー、クラウン等修復物の審美性を追求すると、その構造は歯と同様の2層またはそれ以上の層状構造を有することが望ましい。これは歯の硬組織がデンチン、エナメル、2層構造であり、これらの層内または層界面で可視光が複雑に散乱し、その散乱光が審美性に顕著な影響を及ぼすためである。従って、近年のオールセラミックス修復物は、コアとシェルの2層構造を形成できるシステムであることが不可欠の条件となっている。

【0004】コアには、従来マイカ系、アパタイト系、ディオプサイド系等の結晶化ガラスが主に用いられており、これらは 熔融状態からのキャストまたは高温プレスにより成形される。一方シェルの形成には、通常歯科

用陶材と呼ばれるガラスまたは結晶化ガラスの粉碎物が用いられる。この歯科用陶材を練和液でスラリー状として、コアの表面に盛り付けた後に焼成することにより、シェルが形成される。この時、シェルとコアの熱膨張係数は互いに近似していることが必要であり、さもなくば焼成後の冷却時に生じる成形物中の内部応力により、クラックの発生を招いてしまう。コアの熱膨張係数は従来の歯冠用セラミックスの場合、 $7 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であった。しかし、最近では例えばディオプサイド系結晶化ガラス等で $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度の熱膨張係数を有するものが現れてきており、この様な低膨張のコアに対応するシェルは未だ開発されていない。

【0005】更に上記ディオプサイド結晶化ガラスの場合にはガラス転移温度が $730 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 程度であり、形成時のコアの変形を防ぐためにはシェルの焼成温度がこの温度領域より低くなければならない。

【0006】一般にガラスでは、二酸化珪素等の網目構造が種々の物性を支配するため、網目構造が強固なほど熱膨張係数は低くなる。しかし一方では、高温での流動性が上昇し、焼成温度も同時に高くなる。即ち、低膨張と低焼成温度を両立するガラスを得ることは、ガラスの特性に伴う二律背反の克服を意味していた。

【0007】上記条件に加え、歯冠用セラミックスには長期の耐久性を要求される。しかし低温焼成のシェルを用いた場合、口腔環境下への長期に渡る浸漬により表面からイオンが溶出し、色調の微妙な変化、透明性の低下等の起きることが問題となっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、焼成温度が低く且つ低膨張であり、化学的耐久性に優れるガラスを供給することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記技術課題を克服すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定組成のボロシリケートガラスを用いることにより、焼成温度が低く、かつ低膨張であり、化学的耐久性に優れるガラスが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、酸化リチウム及び酸化ナトリウムを主成分として含むガラスであって、これら各成分を、それぞれ、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、Li₂O、Na₂Oに換算し、重量百分率で含有量を表示したとき、 SiO₂: 61~75重量%、Al₂O₃: 3~20重量%、B₂O₃: 9~25重量%、Li₂O+Na₂O: 5~15重量%を満足するガラスであり、他の発明は、上記ガラスからなる歯科用陶材である。

【0011】本発明の上記組成ガラスにおける二酸化珪素(SiO₂)の含有量は61~75重量%、好ましくは61~70重量%である。SiO₂の含有量が75重

量%を越えるとガラスを調製するための熔融温度が高くなりすぎ、また高温でガラスを調製できたとしてもそのガラスの焼成温度が高くなる。一方、61重量%未満では化学的耐久性が低下する。

【0012】また、上記組成ガラスにおける酸化アルミニウム (Al_2O_3) の含有量は3~20重量%であり、好ましくは5~15重量%である。 Al_2O_3 の含有量が20重量%を越えるとガラスの高温粘性が高くなるため焼成温度が高くなり、3重量%未満では化学的耐久性が低下する。

【0013】また、上記組成ガラスにおける酸化ホウ素 (B_2O_3) の含有量は9~25重量%であり、より好ましくは12~20重量%である。 B_2O_3 の含有量が25重量%を越えると化学的耐久性が低下する。一方9重量%未満ではガラスを調製するための熔融温度が上昇し、またたとえ高温でガラスを調製できたとしてもその焼成度が高くなる。

【0014】更に、上記組成ガラスにおける、酸化リチウム (Li_2O) および酸化ナトリウム (Na_2O) の含有量 (Li_2O+Na_2O) は5~15重量%であり、好ましくは5~12重量%である。 Li_2O+Na_2O の含有量が15重量%を越えると熱膨張係数が大きくなると同時に化学的耐久性が低下し、5重量%未満ではガラスを調製するための熔融温度が高くなりすぎ、また高温でガラスを調製できたとしてもその焼成温度が高くなる。特に酸化リチウムの含有量については、熱膨張係数を低く抑え、例えば750℃以下にするためには3重量%以上であることが好ましい。また同族の元素であるカリウムの酸化物については、熱膨張係数を上げるため添加することは好ましくない。

【0015】本発明のガラスには、上記成分に加えて酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の2価金属酸化物を加えることにより、焼成温度の低下、焼成体中の気泡の減少等を図ることができる。当該2価金属酸化物の配合量は、ガラスを構成する全ての成分を100重量%として20重量%以下であることが好ましい。配合量が20重量%を越えると熱膨張係数が高くなり、また化学的耐久性の低下する場合がある。

【0016】更に上記ガラスには、発明の効果に悪影響のない範囲に於て前記必須成分以外に各種金属酸化物を配合することが可能である。これららの金属酸化物を例示すれば、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化リン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅等の遷移金属酸化物、酸化ランタン等のランタノイド酸化物、酸化錫、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化タンタル等を挙げることができる。

【0017】上記金属酸化物の中でも酸化チタンを添加することにより、本発明のボロシリケートガラスに容易

にオパール性を付与することができる。オパール性とは、オパールに特徴的に示される特異な可視光の散乱状態を意味する。より具体的には、物質中に光の波長に近似の大きさを有する粒子が存在し、その粒子が可視光の短波長領域を散乱することにより、物体の透過光が黄色味を帯び、散乱光が青みを帯びる現象である。人の歯のエナメル質は、エナメル小柱と呼ばれるヒドロキシアパタイトの微結晶から構成されるため、オパール性を有する。上記酸化チタンの好適な添加量は、ガラスを構成する全成分を100重量%として0.1~5重量%であり、より好ましくは1.0~3.0重量%である。

【0018】本発明のボロシリケートガラスの好ましい組成範囲は、 SiO_2 : 61~75重量%、 Al_2O_3 : 5~15重量%、 B_2O_3 : 12~20重量%、 Li_2O と Na_2O の合計量: 5~12重量%且つ Li_2O : 3重量%以上、 TiO_2 : 1~5重量%である。

【0019】本発明のガラスの代表的な製造方法を以下具体的に例示する。まず上記各必須構成成分の供給源となるガラス原料をV型混合機、ボールミル等を用いて混合した後、つばにこれら混合原料を充填し、電気炉を用いて1400℃~1500℃で加熱熔融する。ついで熔融状態のガラスを、空气中で徐冷または水中で急冷してガラスを得る。

【0020】本発明のガラスに用いる原料は特に限定されない。以下、各必須構成成分の供給源となるガラス原料を具体的に例示する。

【0021】二酸化珪素の原料としては珪砂(SiO_2)が一般に用いられる。

【0022】酸化アルミニウムの原料としては、アルミナ(Al_2O_3)、水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)、ソーダ長石($Na_2OAl_2O_3 \cdot 6SiO_2$)、灰長石($CaOAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ペタライト($Li_2OAl_2O_3 \cdot 8SiO_2$)、スポジュメン($Li_2OAl_2O_3 \cdot 4SiO_2$)等が挙げられる。

【0023】酸化ホウ素の原料としては、無水ホウ酸(B_2O_3)、無水ホウ砂($Na_2B_4O_7$)等が挙げられる。

【0024】酸化ナトリウムの原料としてはソーダ灰(Na_2CO_3)、水酸化ナトリウム($NaOH$)、硫酸ナトリウム(Na_2CO_3)、硝酸ナトリウム($NaNO_3$)等を用いることができる。

【0025】酸化リチウムの原料としては炭酸リチウム(Li_2CO_3)、水酸化リチウム($LiOH$)、硫酸リチウム(Li_2CO_3)、硝酸リチウム($LiNO_3$)等を用いることができる。

【0026】酸化カルシウムの原料としては、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム等を用いることができる。

【0027】酸化マグネシウムの原料としては、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等を用いることができる。

【0028】酸化亜鉛の原料としては、主に酸化亜鉛が

【0029】酸化チタンの原料としては、ルチル型或いはアナターゼ型酸化チタンが用いられる。

【0030】尚、これらガラス原料の混合比は、最終的に得られるガラス組成を勘案し、あらかじめ計算により決定される。

【0031】本発明のガラスは歯科用陶材、特にシェルの歯科用陶材として好適に使用される。この場合、通常ガラスを粉碎、分級し、粒度の調整された粉末として使用する。

【0032】当該目的における粉碎方法は特に限定されず、公知の粉碎方法が採用され得る。一般的な粉碎装置を例示すれば、ジョークラッシャー、コーンクラッシャー等の圧縮粉碎机、振動ボールミル、遊星ミル等のボールミル類、塔式粉碎机、攪拌槽型粉碎机、アニュラー型粉碎机等の媒体攪拌型粉碎机、ピンミル、ディスクミル等の高速回転式衝撃粉碎机、その他ローラミル、ジェット粉碎机、自生粉碎机等が挙げられる。また分級方法も特に限定される事はなく、公知の分級方法が採用され得る。一般的な分級装置を例示すれば、振動ふるい、シフター等のふるい分級機、サイクロン等の遠心式分級機、沈降分級機等の湿式分級機等が挙げられる。

【0033】また、本発明のガラスを歯科用陶材として用いる場合には、各種無機顔料を混合して色の付与、並びに透明性の制御を行うことが可能である。そのような顔料として代表的なものを例示すれば、バナジウム黄、コバルト青、クロムピンク、鉄クロム茶、チタン白等が挙げられる。

【0034】オールセラミックス歯冠に用いるシェル用陶材の焼成温度は、650～750℃であることが好ましく、本発明のガラスはこれを満足することができる。ガラス転移点がこの範囲より高いとコアが熱変形を起こす可能性がある。一方ガラス転移点がこの範囲より低いと、ガラスの特性上溶解量の悪化する場合が多く、また技工操作中に陶材に付着した有機物が完全に分解することなくシェルの中に取り込まれ、シェルの色調を不良なものとする恐れが生じる。

【0035】本発明の歯科用陶材をセラミックス製コア上に盛り付けた後、焼成することにより、コアとシェルから構成されるオールセラミックス歯冠が得られる。上述のように、セラミックス製コアの中には熱変形を受け易いものが多いため、本発明の歯科用陶材は、特にオールセラミックス用の陶材として好適である。この時、シェルの熱膨張係数は $4.0 \times 10^{-6} \sim 7.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、本発明のガラスはこれを満足することができる。熱膨張係数がこの範囲を外れると、コアとなるセラミックスとの熱膨張係数の差が大きくなりすぎ、シェルに亀裂が入る、或は経時的にコアとシェルの間に熱応力が集中して剥離する等の不都合を生じる可能性がある。

【0036】本発明の歯科用陶材を焼成してなるシェル

の酸溶解量は、酸性水溶液中での耐久性を表す。具体的測定方法については後述するが、希硝酸水溶液中におけるシェル粉碎物の重量減少として算出される。この値が1.0以上では、シェルの耐久性が不良となる場合がある。上記本発明のガラスを用いれば、酸溶解量が1.0未満となる。

【0037】尚、歯科用陶材を焼成して得られるシェルの熱膨張係数、酸溶解量等の物性は、通常元のガラスの物性とほぼ等しいと考えてよい。

【0038】本発明のガラスの2種類またはそれ以上を、混合して用いることも好ましい態様である。特に本発明のガラスを歯科用陶材として使用する場合には、焼成温度に20℃～100℃程度の差を有する2種類以上のガラスを混合することにより、焼成体の気泡を減少せしめ、焼成体の強度並びに透明性の向上を図ることが可能となる。

【0039】本発明の歯科用陶材の使用方法は、特に限定されず公知の方法が採用され得る。一般的には、ガラスの粉末を水で練和し、コアとなるセラミックス上に築盛し、その後に焼成するという手順である。この時、水の替わりに陶材に近似した屈折率の練和液を用いることは、練和泥が半透明となり、焼成後の色調予測が容易となる点で好ましい方法である。また本発明のガラスにデンチン、エナメル、切端、歯頸部など歯牙の各部に相当する色調並びに透明性を付与し、これらを複層に築盛する方法も、自然感の良好な色調を再現するために好ましい方法である。

【0040】

【発明の効果】本発明のガラスは、低熱膨張係数、低酸溶解量であり、且つガラス粉末の焼成温度が低いという特徴を有する。このため、本発明のガラスは歯科用陶材として好適であり、特にオールセラミックス歯冠用のシェルとして使用された場合、コア上での焼成後にコアの変形、クラックの発生を招くことがなく、かつ口腔環境下に於て長期に渡りその審美性を維持することが可能である。

【0041】

【実施例】以下本発明を具体的に説明するため実施例を挙げるが、本発明はこの実施例により何等制限されるものではない。尚、実施例中に示した焼成温度、熱膨張係数、溶解度の評価方法は以下の通りである。

【0042】(1) 焼成温度

溶融により得られたガラスをアルミナ乳鉢により粉碎した後、200メッシュのふるいにて分級し、ふるい通過分を回収し、陶材試料とした。この陶材試料を水と練和し、厚さ2mm、直径10mmの孔を有するモールドにコンデンスを行いながら充填し、成形体を作製した。この成形体をポーセレンファースTDFシグマ120

(トクヤマ社製)を用い、600℃の炉下で5分間乾燥した後、ガラス組成より適宜予測した焼成温度付近にお

いて、10℃間隔にて真空焼成した。600℃からの昇温速度は50℃/min、焼成温度での保持時間は2分間とした。

【0043】焼成体を観察し、全体が完全に焼結して半透明となり、且つ表面は完全に溶融することなく陶材粒子による凹凸がわずかに観察された時の焼成温度を、陶材試料の焼成温度とした。

【0044】(2) 熱膨張係数

溶融により得られたガラスから3mm×3mm×10mmの直方体を切り出して測定試料とし、熱分析装置TM 10 A120 (セイコー電子社製) にて室温から500℃ま*

*で加熱し、熱膨張係数を測定した。

(3) 酸溶解量

溶融により得られたガラスをアルミナ乳鉢にて粗粉碎した後、メッシュのふるいを通過し、メッシュのふるいを通過しない成分を回収した。この成分3gを採取し、0.01規定の硝酸水溶液100mlに浸漬して1時間煮沸した。ガラスを濾過により液から分離後、100℃にて15時間乾燥後秤量した。酸溶解量は次式により算出した。

【0045】

【数1】

$$\text{酸溶解量 (wt\%)} = \frac{100 (W1 - W0)}{W0}$$

W0: 浸漬前のガラスの重量 (g)

W1: 浸漬後のガラスの重量 (g)

【0046】実施例1

二酸化珪素 (試薬特級、和光純薬社製) 31.75g、水酸化アルミニウム (試薬特級、関東化学社製) 3.82g、酸化ホウ素 (試薬特級、和光純薬社製) 6.00g、炭酸リチウム (試薬特級、和光純薬社製) 5.56g、炭酸ナトリウム (試薬特級、和光純薬社製) 5.13g、酸化亜鉛 (試薬特級、和光純薬社製) 6.00gを秤量後、乾式で混合した後、混合物を1500℃にて15分間溶融後、ステンレス板上に流し出して冷却した。得られた粗ガラスをアルミナ乳鉢にて粉碎後、1500℃にて15分間再溶融し、ステンレス板上に流して冷却し、均一なガラスを得た。

※【0047】ガラスの組成、および測定した焼成温度、熱膨張係数、酸溶解量を表1に示す。

20 【0048】実施例2～16

表1に示す原料組成にて、実施例1と同様の方法に従いガラスを調製し、焼成温度、熱膨張係数、酸溶解量を測定した。結果を表1に示す。

【0049】また実施例12にて調製したガラスを、720℃にて10分間加熱処理した所、このガラスはオパール性を示した。

【0050】

【表1】

※

表 1

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	その他 (wt%)	焼成温度 (℃)	熱膨張係数 ($\times 10^{-5}$)	酸溶解量 (wt%)
例 1	63.5	5	12	4.5	3	ZnO: 12	740	5.8	0.27
例 2	67	8	16	6	3	-	730	5.7	0.18
例 3	63	8	18	5	3	ZnO: 3	730	5.4	0.25
例 4	63	8	20	6	3	-	690	5.8	0.29
例 5	63	10	20	5	2	-	740	4.9	0.17
例 6	63	12	15	5	5	-	700	6.8	0.26
例 7	62	12	15	6	3	MgO: 2	710	6.7	0.29
例 8	65	8	12	7	2	ZnO: 6	740	6.5	0.35
例 9	65	8	13	6	3	CaO: 5	730	6.9	0.33
例 10	62	10	16	6	3	Y ₂ O ₃ : 3	740	5.8	0.14
例 11	62	8	18	6	3	ZrO ₂ : 3	740	5.6	0.19
例 12	64	8	19	4	3	TiO ₂ : 2	740	5.1	0.29
例 13	62.7	10	18	6	3	Fe ₂ O ₃ : 0.3	730	5.6	0.15
例 14	62.9	10	18	6	3	CoO: 0.1	730	5.5	0.16
例 15	62.7	10	18	6	3	NiO: 0.3	730	5.5	0.15
例 16	62.7	10	18	6	3	MnO: 0.3	730	5.5	0.17

【0051】実施例17

ディオプサイド結晶化ガラスを用いて前歯部クラウンのコアを作製し、その上に、実施例1で得られたガラスをめのう乳鉢にて粉碎した粉末を水と練和して築盛し、740℃にて焼成した。シェル表面でのひび、シェルとコアとの剥離等は観察されず、良好な焼き付きを示した。この焼成体を石膏模型に戻して適合性を調べた所適合性は良好であり、陶材の焼付けによる変形は観察されな

った。実施例2および3についても同様の試験を行ったが、シェル表面でのひび、シェルとコアとの剥離等は観察されず、良好な焼き付きを示した。また焼成後のコアの適合性も良好であった。

【0052】実施例2、4、5、6は二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化リチウム及び酸化ナトリウムよりなるガラスであり、いずれも良好な焼成温度、熱膨張係数、酸溶解量を示した。実施例1、

3、および8は、酸化亜鉛を添加した系であり、いずれも良好な焼成温度、熱膨張係数、酸溶解量を示した。実施例7および9はアルカリ土類金属の酸化物を添加した系、また実施例10～16はその他の金属酸化物を添加した系であるが、いずれも良好な焼成温度、熱膨張係数、酸溶解量を示した。

【0053】比較例1

市販陶材（ノリタケスーパータイタンボディ、ノリタケ社製）を用い、実施例17と同様にコア上での焼成試験を行った。同陶材はボロシリケートガラスの粉末である。焼成温度はメーカー指定の760℃とした。焼成後のシェルを観察したところ、表面には亀裂が発生していた。また石膏模型上での適合性試験では、わずかなコアの歪みが観察された。

【0054】比較例2～9

表2に示す原料組成にて、実施例1と同様の方法に従いガラスを調製し、焼成温度、熱膨張係数、酸溶解量を測定した。結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

表 2

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	その他 (wt%)	焼成温度 (℃)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$)	酸溶解量 (wt%)
比較例2	63	0	20	6	3	ZnO: 8	700	5.4	1.61
比較例3	58	22	12	6	2	-	810	6.3	0.06
比較例4	77	5	12	3	3	-	-	-	-
比較例5	48	15	20	6	3	ZnO: 8	680	7.4	1.17
比較例6	72	10	8	6	4	-	-	-	-
比較例7	58	8	28	4	2	-	730	4.2	1.29
比較例8	64	5	20	2	1	-	-	-	-
比較例9	63	12	15	5	-	K ₂ O: 5	690	7.6	0.34

【0056】比較例2は酸化アルミニウムを含まず、また比較例5は二酸化珪素量が小さいため、比較例7は酸化ホウ素量が大きいため、更に比較例9はアルカリ金属酸化物量が大きいため、いずれも酸溶解量が大きかった。比較例3は酸化アルミニウムの量が過剰のため、焼成温度が高かった。比較例4は二酸化珪素量が過剰なため、また比較例6は酸化ホウ素量が小さいため、更に比較例8はアルカリ金属量が少ないため1500℃では溶融しなかった。比較例9は実施例6のナトリウムをカリウムに置換したものであるが、熱膨張係数が大きくなっ

た。